

水稻土施用城市污泥盆栽作物后土壤中 多环芳烃(PAHs)的残留*

蔡全英¹ 莫测辉^{1†} 吴启堂¹ 王伯光² 朱夕珍¹

(1 华南农业大学资源环境学院, 广州 510642; 2 广州市环境保护科学研究所, 广州 510620)

EFFECT OF MUNICIPAL SLUDGES AND CHEMICAL FERTILIZERS ON THE CONTENT OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) IN PADDY SOIL GROWN *IPOMOEA AQUATICA* FOSSK

Cai Quan-ying¹ Mo Ce-hui^{1†} Wu Qi-tang¹ Wang Bo-guang² Zhu Xi-zhen¹

(1 College of Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642)

(2 Guangzhou Institute of Environmental Science and Protection, Guangzhou 510620)

关键词 城市污泥, 多环芳烃(PAHs), 水稻土, 通菜

中图分类号 X171.5

多环芳烃类化合物(PAHs)是由2个或多个苯环以不同方式聚合而成的一组有机污染物,它们在环境中稳定、持久,许多PAHs化合物属于美国环保局(U.S. EPA)的“优控污染物”,有的还具有“三致”(致癌、致畸、致突变)作用。PAHs在环境中无处不在,在城市污泥中也普遍检测到^{[1-4](1)}。

城市污泥(简称污泥)是城市污水处理厂产生的亟待解决的城市固体废物。目前,污泥的处置方式主要有填埋、焚烧、倒海和农业利用等。农用资源化是城市污泥最有前景的处置方法,有利于城市和农业的可持续发展^[3]。但污泥含有重金属和PAHs等有机污染物,污泥农用后污染物在农业环境尤其是在作物中的归宿问题是必须要解决的课题,国内外对于重金属已进行了较多的研究,对于有机污染物却研究较少^[2,5],尤其是在国内仍鲜见报道^{[3,4](1)}。本文应用GC/MS联机检测技术对水稻土施用城市污泥盆栽通菜后土壤中17种多环芳烃化合物的残留情况进行研究。

* 国家自然科学基金项目(39870435)、广东省自然科学基金项目(970011, 021011)、广东省环保局科技研究开发项目(粤环1997-16, 粤环2001-20)、广东省科技攻关项目(C21202)、教育部科技研究重点项目、广州市科委重点攻关项目及广州市环保局科研项目资助

† 通讯作者

(1)蔡全英. 农用城市污泥有机污染物的环境行为及调控措施研究. 华南农业大学硕士学位论文, 2000, 37-55

收稿日期: 2002-01-08; 收到修改稿日期: 2002-05-15

1 材料与方法

1.1 盆栽实验

供试通菜品种为白梗通菜(*Ipomoea aquatica Fosk.*)。土壤为水稻土(取自华南农业大学农场稻田),其有机质为 25.72 g kg^{-1} ,全氮、全磷和全钾分别为 1.32 g kg^{-1} 、 0.38 g kg^{-1} 和 15.60 g kg^{-1} ,电导率($\text{EC}_{25\text{C}}$)为 0.22 mS cm^{-1} ,pH值(水土=2.5:1)为6.15,机械组成0.05~1 mm占34.22%,0.01~0.05 mm占8.16%。所用城市污泥为广州污泥(简称广污)和佛山污泥(简称佛污),分别取自广州市大坦沙污水处理厂和佛山市镇安污水净化厂,其基本理化性质见另文^{[3,4](1)}。所用化肥为尿素、过磷酸钙和氯化钾。盆栽试验在华南农业大学玻璃网室进行,设6个处理:空白对照、化肥对照、佛污、佛污+化肥、广污和广污+化肥,各有5个重复,采用随机排列。每盆用土5 kg,污泥施用量为 10 g kg^{-1} 土,化肥施用量分别为氮 0.20 g kg^{-1} 土、磷 0.15 g kg^{-1} 土和钾 0.20 g kg^{-1} 土。盆栽前将土壤与污泥、化肥混合均匀后装盆,然后用去离子水将土浇至田间持水量,土干后将其倒出粉碎混匀再装盆。1999年4月播种,每盆种植3株。种植过程中严禁使用农药。种植至第39 d收割通菜并取土壤样品。取样时将每盆土壤全部倒出混合均匀后,采用四分法,各取300 g左右组成组合样。风干后粉碎过筛(1 mm)备测。

1.2 样品提取与GC/MS分析

准确称取土壤样品20 g,采用二氯甲烷和正己烷进行脱硫酸氏抽提(连续24 h)。标准溶液包括苊- d_{10} (内标化合物)、苯胺- d_5 (加标空白用)及PAHs化合物混合标准溶液。具体的预处理方法和GC/MS分析条件及方法见莫测辉等^[4]。在空白中未检出目标化合物,可见整个实验流程对目标化合物没有人为因素影响。加标(苊- d_{10})回收率在65.42%~87.74%之间。

2 结果与讨论

各盆栽处理的土壤中PAHs的含量如表1所示。

2.1 土壤中多环芳烃化合物的总含量

各处理土壤中17种PAHs化合物的总含量(ΣPAHs)在6.316~33.380 mg kg^{-1} 之间,其高低依次为佛污+化肥>佛污>广污+化肥>空白>广污>化肥。虽然佛污和广污这两种城市污泥中 ΣPAHs 的含量都较高^[4],但与空白对照相比,佛污和广污处理的土壤中 ΣPAHs 的含量并未明显提高,甚至还略低。广污中 ΣPAHs 的含量比佛污高得多,但广污处理的土壤中 ΣPAHs 的含量却略低于佛污处理的土壤。化肥处理的土壤中 ΣPAHs 的含量低于空白对照,但佛污+化肥和广污+化肥处理的土壤中 ΣPAHs 的含量却高于空白对照,尤其是佛污+化肥处理的土壤中 ΣPAHs 的含量是空白对照的3.46倍。

各处理土壤中致癌性PAHs化合物(见表1中带“*”号者)的总含量 $\Sigma\text{PAHs}_{\text{care}}$ 在4.247~29.480 mg kg^{-1} 之间,其高低次序为佛污+化肥>佛污>广污+化肥>空白>化肥>广污,与 ΣPAHs 的高低次序基本相同,而且各处理土壤中的 $\Sigma\text{PAHs}_{\text{care}}$ 都占了 ΣPAHs 的50%以上,其中佛污和佛污+化肥处理土壤中 $\Sigma\text{PAHs}_{\text{care}}$ 占了 ΣPAHs 的90%左右。与空白对照相比,广污+化肥处理土壤中 $\Sigma\text{PAHs}_{\text{care}}$ 的含量略高,广污和肥处理土壤中

(1)蔡全英:农用城市污泥有机污染物的环境行为及调控措施研究.华南农业大学硕士学位论文,2000,37~55

$\Sigma\text{PAH}_{\text{score}}$ 的含量略低, 而佛污和佛污+ 化肥处理土壤中 $\Sigma\text{PAH}_{\text{score}}$ 的含量分别约是空白对照的2倍和5倍。

表1 不同处理的土壤中 PAHs 的含量(mg kg^{-1} 干重)

序号	化合物	空白	化肥	佛污	佛污+ 化肥	广污	广污+ 化肥
1	萘(2) ¹⁾	Nd ²⁾	Nd	Nd	Nd	0.105	Nd
2	2-氯萘(2)	0.060	0.008	Nd	0.027	0.081	0.011
3	蒽(2)	0.025	Nd	0.006	Nd	0.040	0.019
4	二氢蒽(2)	0.030	Nd	Nd	0.025	Nd	Nd
5	芴(2)	Nd	0.101	0.005	0.087	0.238	0.028
6	菲(3)	1.044	0.510	0.145	1.848	1.441	1.188
7	蒽(3)	Nd	0.612	0.013	0.102	1.846	1.512
8	荧蒽(3)	3.284	0.633	0.013	1.811	0.409	1.275
9	芘(4)	Nd	0.205	0.770	Nd	0.481	0.316
10	苯并(a)蒽*(4)	0.016	1.478	3.222	0.513	0.080	1.558
11	屈*(4)	1.145	1.335	3.318	Nd	1.915	1.823
12	苯并(b)荧蒽*(4)	0.221	0.095	0.333	1.580	0.127	0.248
13	苯并(k)荧蒽*(4)	0.571	0.075	0.181	5.704	0.109	0.173
14	苯并(a)芘*(5)	0.782	1.252	2.852	6.343	1.753	2.613
15	茚并(1,2,3-cd)芘*(5)	0.532	0.002	0.012	4.601	0.007	0.008
16	二苯并(a,h)蒽*(5)	0.298	0.003	0.010	1.843	0.005	0.003
17	苯并(ghi)perylene*(6)	1.649	0.007	0.038	8.896	0.017	0.019
	ΣPAHs ³⁾	9.657	6.316	10.918	33.380	8.654	10.794
	$\Sigma\text{PAH}_{\text{score}}$ ⁴⁾	5.214	4.247	9.966	29.480	4.013	6.445
	$\Sigma(\text{PAHs})_{\leq 3} / \Sigma(\text{PAHs})_{\geq 4}$ ⁵⁾	0.85	0.42	0.02	0.13	0.93	0.60

1) 括号中的数字为各化合物的苯环数; 2) Nd 为未检出, 检出限 $0.007 \mu\text{g kg}^{-1}$; 3) ΣPAHs 为 17 种 PAH 化合物总量; 4) $\Sigma\text{PAH}_{\text{score}}$ 为带* 号的致癌化合物含量之和; 5) $\Sigma(\text{PAHs})_{\leq 3} / \Sigma(\text{PAHs})_{\geq 4}$ 为 ≤ 3 个苯环的化合物含量与 ≥ 4 个苯环的化合物含量之比。

国外对土壤中的 PAHs 进行了一些研究。爱沙尼亚城市土壤和乡村土壤中 ΣPAHs 的含量分别为 $2.200 \sim 12.390 \text{ mg kg}^{-1}$ (干重) 和 $0.233 \sim 0.770 \text{ mg kg}^{-1}$ (干重)^[6]; 英国长期施用污泥的农业土壤中 ΣPAHs 的含量为 $1.031 \sim 2.978 \text{ mg kg}^{-1}$ (干重)^[7], 荷兰和加拿大规定非污染土壤的 ΣPAHs 控制值为 1 mg kg^{-1} ^[8]。因此, 本研究中各处理土壤的 ΣPAHs 含量在 Chang 等估计的污泥改良土壤的 ΣPAHs 含量^[2] 范围内, 但比上述土壤的 ΣPAHs 含量高。

2.2 土壤中单个多环芳烃化合物的含量

由表 1 可见, 17 种 PAHs 化合物均在土壤中被检出, 而且各处理土壤都检出 13 种以上化合物, 其中广污处理检出 16 种化合物; 菲、荧蒽、苯并(a)蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、茚并(1,2,3-cd)芘、二苯并(a,h)蒽和苯并(ghi)perylene 共 9 种化合物在各处理中均被检出。含量较高的主要是 3 个苯环以上的化合物, 它们至少在某个或多个处理的土壤中含有在 1.0 mg kg^{-1} 以上(芘除外)。含量在 5.0 mg kg^{-1} 以上的化合物有苯并(k)

茈萸、苯并(a)茈和苯并(ghi)茈,在 3.0 mg kg^{-1} 以上的化合物有茈萸、苯并(a)茈、屈和茈并(1,2,3-cd)茈。2个苯环的化合物的含量都较低($< 0.3 \text{ mg kg}^{-1}$),而且至少在某个或多个处理的土壤中未检出。

各化合物在不同处理的土壤之间的含量相差较大。茈萸和二氢茈的最高含量均出现在空白对照的土壤中,前者明显高于其他处理土壤中的含量;但只有空白对照和佛污+化肥处理土壤中检测到二氢茈。只有茈、苯并(a)茈和屈的最高含量出现在佛污处理的土壤中,而近一半化合物的最高含量出现在佛污+化肥处理的土壤中,它们几乎都是4个或4个以上苯环的化合物;有5种化合物的最高含量出现在广污处理的土壤中,它们都是3个或3个以下苯环的化合物。没有一种化合物的最高含量出现在化肥或广污+化肥处理的土壤中。

与空白对照相比,各处理的土壤中都有部分或大部分化合物的含量不同程度地提高,与Smith和Wild等的研究结果相似^[2,5]。如化肥和佛污处理的土壤中只有部分化合物的含量不同程度地提高,主要是4个苯环的化合物,其中屈分别提高了约100倍和200倍;广污处理的土壤中有大部分(10种)化合物的含量不同程度地提高,几乎都是4个或4个以下苯环的化合物;佛污+化肥处理的土壤中也有大部分化合物的含量不同程度地提高,但多是4个或4个以上苯环的化合物;广污+化肥处理的土壤中只有部分化合物的含量不同程度地提高,主要是3个和4个苯环的化合物。土壤中PAH化合物的种类和含量与污泥中PAHs的含量、污泥的性质及PAH化合物的理化性质等因素有关^[9]。

对于强致癌性化合物苯并(a)茈,在各处理土壤中的含量在 $0.782\sim 6.343 \text{ ng kg}^{-1}$ 之间,依次为佛污+化肥>佛污>广污+化肥>广污>化肥>空白(表1),即施用污泥和化肥后土壤中苯并(a)茈的含量都不同程度地提高,尤其是污泥与化肥混合施用提高更为明显。若按加拿大土壤中苯并(a)茈的控制标准(1.0 mg kg^{-1})^[8],各施肥处理的土壤都已受到苯并(a)茈的污染。由表1可知,除了空白对照以外,各处理土壤中苯并(a)茈的含量都较高(1.0 mg kg^{-1} 以上),在佛污和广污处理的土壤中的含量甚至分别比佛山污泥和广州污泥中的含量^[4]高,这是否与植物根系(包括微生物)的合成或者更高分子量的PAHs化合物的分解有关尚待进一步研究。

2.3 PAHs化合物在土壤中的分布模式

各处理土壤中PAHs化合物的含量都是以少数化合物为主,其他化合物的含量都较低或未检出(表1和图1)。各处理土壤中占 $\sum \text{PAHs}$ 10%以上的化合物只有3~6种,如空白对照的是茈萸、苯并(ghi)茈、屈和茈,佛污处理的是屈、苯并(a)茈和苯并(a)茈,广污+化肥处理的是苯并(a)茈、屈、苯并(a)茈、茈、茈萸和茈。不同处理的土壤中主要化合物的种类都不相同,显示出不同的分布特征(图1)。其中佛污处理呈双峰式的分布特征,峰值位于4个和5个苯环的化合物;化肥、广污和广污+化肥处理都呈三峰式的分布特征,峰值位于3个、4个和5个苯环的化合物;空白对照和佛污+化肥处理呈四峰或五峰式的分布特征,峰值在3个到6个苯环化合物的大范围区域内分布。

从低分子量化合物(≤ 3 个苯环)与高分子量化合物(≥ 4 个苯环)的含量之比($\sum \text{PAHs}_{\leq 3} / \sum \text{PAHs}_{\geq 4}$)来看(表1),空白对照和广污处理的土壤中 $\sum \text{PAHs}_{\leq 3} / \sum \text{PAHs}_{\geq 4}$ 的比值分别为0.85和0.93,说明高分子量化合物和低分子量化合物之间大体相当。其它处理土壤中的

$\sum PAHs_{\leq 4} / \sum PAHs_{\geq 4}$ 比值都较小, 表明土壤中以高分子量的化合物为主。

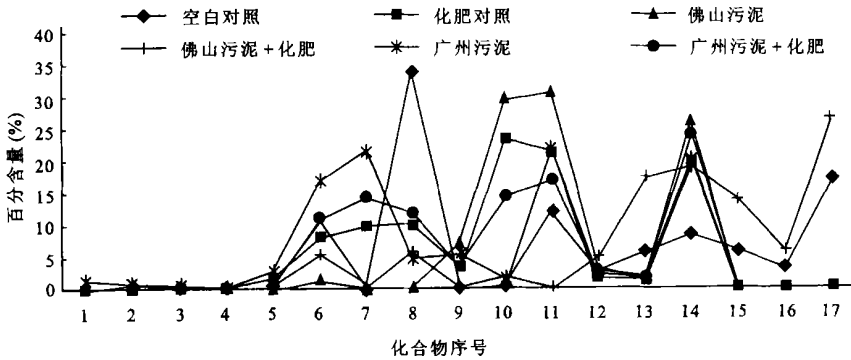


图 1 不同处理土壤中 PAHs 的分布模式

3 结 论

各处理土壤中 PAHs 的总含量 ($\sum PAHs$) 在 $6.316 \sim 33.380 \text{ mg kg}^{-1}$ 之间, 佛污和广污处理的土壤中 $\sum PAHs$ 没有明显提高, 但佛污+ 化肥和广污+ 化肥处理的土壤中 $\sum PAHs$ 明显提高。不同处理的土壤中 PAHs 都是以少数化合物为主, 主要是 3 个、4 个和 5 个苯环的化合物。但施用污泥后, 土壤中苯并(a) 芘明显提高, 即污泥农用对农业环境具有潜在危害, 施肥对土壤的有机污染是今后值得重视的研究方向。

参 考 文 献

1. Jacobs L W, O' Connor G A, Overcash M R, *et al.* Effects of trace organics in sewage sludge on soil-plant systems and assessing their risk to humans. In: Page A L, Logan T G, Ryan J A. ed. Land Application of Sludge. Lewis Publisher, Chelsea, MI, 1987. 101~ 143
2. Smith S R. Agricultural recycling of sewage sludge and the environment. Wallingford: CAB International. 1996. 207~ 236
3. 莫测辉, 吴启堂, 蔡全英, 等. 论城市污泥农用资源化与可持续发展. 应用生态学报, 2000, 11(1): 157~ 160
4. 莫测辉, 蔡全英, 吴启堂, 等. 我国一些城市污泥中多环芳烃(PAHs)的研究. 环境科学学报, 2001, 21(5): 613~ 618
5. Wild S R, Berrow M L, Jones K C. The persistence of polynuclear aromatic hydrocarbon (PAHs) in sludge-amended agricultural soils. Environ. Pollut., 1991, 72: 141~ 157
6. Trapido. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Estonian soil: contamination and profiles. Environ. Pollut., 1999, 105: 67~ 74
7. Wild S R, Obbard J P, Munn C I, *et al.* The long-term persistence of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in an agricultural soil amended with metal-contaminated sewage sludges. Sci. Total Environ., 1991, 101(3): 235~ 253
8. CCME. Canadian Council of Ministers of Environmental: Interim Canadian Environmental Qual. Criteria for Contaminated site. Report CCEM EPG-C Winnipeg, Manitoba, Canada, September 1991.
9. Wild S R, Jones K C. Biological and abiotic losses of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) from soils freshly amended with sewage sludge. Environ. Toxicol. Chem., 1993, 12(1): 5~ 12